

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-180328

(43)Date of publication of application : 26.06.2002

(51)Int.Cl.

D01F 6/62
C08K 3/08
C08K 5/00
C08L 67/04
D01F 6/92

(21)Application number : 2000-378303

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 13.12.2000

(72)Inventor : YOSHIDA KOJI
KAJIYAMA HIROSHI

(54) POLYLACTIC ACID FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a polylactic acid fiber having a good hydrolysis resistance which resistance is excellent capable of putting the fiber to a practical use.

SOLUTION: This polylactic acid fiber excellent in hydrolysis resistance consists mainly of a polylactic acid composition containing $\geq 95\%$ L-form polylactic acid as a raw material, has 2.6-4.5 relative viscosity, ≤ 0.5 wt.% of monomer amount and ≤ 30 ppm Sn content, and is obtained by blending 0.1-2.0 wt.% of a hydrolysis inhibiting agent with a linear polylactic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-180328

(P2002-180328A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002. 6. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
D 0 1 F 6/62	3 0 5 Z B P	D 0 1 F 6/62	3 0 5 Z 4 J 0 0 2 Z B P 4 L 0 3 5
C 0 8 K 3/08 5/00		C 0 8 K 3/08 5/00	
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-378303 (P2000-378303)

(22) 出願日 平成12年12月13日 (2000. 12. 13)

(71) 出願人 000000952

カネボウ株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72) 発明者 吉田 広治

大阪市北区梅田一丁目2番2号 カネボウ

合繊株式会社内

(72) 発明者 梶山 宏史

山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合

繊株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CF181 DA116 ER007 FD207

4L035 EE02 EE08 EE20 HH01 HH10

JJ04 JJ18

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸繊維

(57) 【要約】

【課題】耐加水分解性が良好でかつ実用に供することのできる耐加水分解性に優れたポリ乳酸繊維を提供する。

【解決手段】主としてポリ乳酸組成物からなり、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、相対粘度が2.6~4.5であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり、直鎖状のポリ乳酸組成物に、加水分解防止剤を0.1から2.0重量%配合してなる耐加水分解性に優れたポリ乳酸繊維。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてポリ乳酸組成物からなり、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、相対粘度が2.6～4.5であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状であることを特徴とし、加水分解防止剤を配合してなるポリ乳酸繊維。

【請求項2】 主としてポリ乳酸組成物からなり、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が90%以上であり、重量平均分子量Mw：12.0万～23.0万、数平均分子量Mn：6.0万～11.6万であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状であることを特徴とする請求項1に記載のポリ乳酸繊維。

【請求項3】 主としてポリ乳酸組成物からなり、加水分解防止剤を0.1から2.0重量%配合してなることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリ乳酸繊維。

【請求項4】 ポリ乳酸繊維の末端カルボキシル基量が $20\text{eq}/\text{ton}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至3いずれかに記載のポリ乳酸繊維。

【請求項5】 ポリ乳酸繊維の初期引張強度が $2.5\text{cN}/\text{dT}$ （センチニュートン/デシテックス）以下で、100℃での乾熱収縮率が15%以下である請求項1乃至4いずれかに記載のポリ乳酸繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、実用性を有し耐加水分解性に優れたポリ乳酸組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のポリ乳酸繊維は、ポリエステルなどの繊維に比べて耐加水分解性に劣る欠点があり、特開平11-80522号公報には、生分解性プラスチックの生分解性速度調整方法としてポリ乳酸にその速度調整剤としてカルボジイミド化合物の配合が記載されている。カルボジイミド化合物については詳細に記述されているが、ポリ乳酸の組成などについては全く述べられていない。そのため、実用上の加工に耐えうる耐加水分解性に優れたポリ乳酸組成物を得ることは事実上困難であるというのが現状であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定の物性のポリ乳酸組成物を用いることにより、生産性に優れた耐加水分解性が良好でありかつ実用性に供することのできるポリ乳酸繊維を提供するものであり、さらに詳しくは良好な耐加水分解性と引張強度、乾熱収縮率を有するポリ乳酸繊維を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を解決するものであり、主としてポリ乳酸組成物からなり、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であ

り、相対粘度が2.6～4.5であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状の耐加水分解性に優れたポリ乳酸組成物、または、原料となるポリ乳酸組成物が、L体が95%以上であり、重量平均分子量Mw：12.0万～23.0万、数平均分子量Mn：6.0万～11.6万であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn（錫）の含有量が30ppm以下であり、直鎖状の耐加水分解性に優れたポリ乳酸組成物、そして、主としてポリ乳酸組成物からなり、上記ポリ乳酸組成物に、加水分解防止剤を所定量配合された、ポリ乳酸繊維によって達成されるものである。

【0005】

【発明の実施の形態】ポリ乳酸の分解は初期に加水分解が始まり、低分子量になった後に微生物により分解される。加水分解を抑えるためには、加水分解防止剤（末端封鎖材）を添加する方法が広く知られているが、ポリ乳酸の物性を吟味せず、ただ単に加水分解防止剤を添加しても、モノマーや残存Sn等の影響などにより効果が見られず、耐加水分解性に優れ、かつ実用上十分な物性を持ったポリ乳酸繊維を得る事は出来ない。

【0006】本発明に用いるポリ乳酸は直鎖状の構造を有する。すなわち分岐構造を殆ど持たないものである。従来の提案では、熔融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸を重合する際に少量の分岐剤を添加する事が行われていた。しかしながら、分岐構造が僅かでも存在するポリ乳酸は分岐構造が無い物に比べると引張強度が弱いという問題がある。

【0007】分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸時の糸切れ等、紡糸操作性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

【0008】本発明に用いるポリ乳酸は、ポリマー中のSnの含有量が30ppm以下である必要があり、好ましくは20ppm以下である。Sn系の触媒はポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、30ppmを超える量存在すると、紡糸時に解重合が起きてしまい、紡糸操作性が著しく低下する。

【0009】Snの量を少なくする為には、重合時に使用する量を少なくしたり、チップを適当な液体で洗浄すればよい。

【0010】本発明に用いるポリ乳酸はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメゾラクチドを原料とするものであるが、結晶性を有するポリ乳酸を用いることで、引張強度を上げ、乾熱収縮率を下げるため、ポリ乳酸のL-体の比率は95%以上必要であり、好ましくは98%以上である。これはL-体の比率が低下すると非晶構造にな

り、紡糸・延伸工程で配向結晶が進まず、得られる繊維の物性が劣る為である。特に引張強度が著しく低下したり、乾熱収縮率が過大となり、布帛として使用する事が不可能である。

【0011】本発明に用いるポリ乳酸は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとは後述するGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマー量が0.5重量%を超えると、モノマー成分が紡糸工程で熱により分解する為、繊維の強度が弱くなる。

【0012】ポリ乳酸中のモノマー量を少なくする為には、重合反応完了間際に反応槽を真空吸引して未反応のモノマーを取り除く、重合チップを適当な液体で洗浄する、固相重合を行うなどの方法を行う。

【0013】本発明に用いるポリ乳酸は、その相対粘度(η_{rel})が2.6~4.5である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり、繊維の強度が弱くなる。逆に高くなると紡糸温度を上げねばならず、紡糸時のポリマーの熱劣化が大きい。好ましくは2.8~3.8が良く、さらに好ましくは、3.0~3.8が好ましい。

【0014】本発明におけるポリ乳酸組成物は、その重量平均分子量 M_w が好ましくは12.0万~23.0万であり、数平均分子量 M_n が好ましくは6.0万~11.6万、さらに好ましくは、 M_w 14.0万~21.6万、 M_n 7.5万~10.7万である。分子量がこの範囲にあると優れた成型性、十分な引張強度を得ることができるが、この範囲外であると紡糸時の分子量の低下が大きくなり目標とする物性が得られないからである。

【0015】本発明で使用される加水分解防止剤は、カルボジイミド化合物が好ましく従来公知のものが挙げられる。たとえば、2,2-6,6-テトライソプロピルジフェニールカルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミドなどが挙げられ、特に好ましくは2,2-6,6-テトライソプロピルジフェニールカルボジイミドである。

【0016】ポリ乳酸組成物に対する加水分解防止剤の配合は、0.1から2.0重量%である。0.1重量%より少ないと耐加水分解性能に効果が見られない。又、2.0重量%より多いと効果は十分であるが、一般に加水分解防止剤は高価でありコストの点からも良くない。好ましくは、0.3から1.0重量%が好ましい。

【0017】ポリ乳酸繊維の末端カルボキシル基量は20eq/ton以下が好ましく、さらに好ましくは10eq/ton以下である。20eq/tonを超えると糸の加水分解が大きく、好ましくない。

【0018】本発明に用いるポリ乳酸繊維は、100℃

での乾熱収縮率が布帛の寸法安定性の為に15%以下が好ましく、さらに好ましくは8%以下である。

【0019】又、得られたポリ乳酸繊維は、繊維形態によって初期強度は異なるが、初期引張強度3.0cN/dT(センチニュートン/デシテックス)以上が好ましい。引張強度が3.0cN/dT以上は織編工程などで糸切れ等が発生せず、又得られた製品も実用上何ら問題はない。

【0020】本発明のポリ乳酸繊維は、マルチフィラメント、モノフィラメント、ステープルファイバー、フラットヤーン、スパンボンドで使用する事ができる。

【0021】

【発明の効果】本発明のポリ乳酸に、加水分解防止剤を一定量添加する事により、ポリエステル、ナイロンと同等の物性が得られ、かつ従来のポリ乳酸繊維に比べて耐加水分解性に優れたポリ乳酸繊維を得る事ができる。

【0022】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。はじめに、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

【0023】<分子量とモノマー量>試料を10mg/mLの濃度になるようにクロロホルムに溶かした。クロロホルムを溶媒としてGPC分析を行い、重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n を測定した。検出器はRIを用い、分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた。また、分子量1000以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量(重量%)を算出した。

【0024】<相対粘度 η_{rel} >フェノール/テトラクロロエタン=60/40(重量比)の混合溶媒に試料を1g/dLの濃度になるように溶解し、20℃でウベローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

【0025】<Sn含有量(ppm)>0.5gの試料を硫酸/硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して50mL溶液とし、セイコー製 SPS1500VR ICP発光分析法により測定した。

【0026】<引張強度の測定>島津製作所引張試験機を用い、試料長20cm、速度20cm/分で引張試験を行い破断強度を初期引張強度(cN/dT)とし、破断伸度を伸度(%)とした。

【0027】(乾熱収縮率)試料を100℃の熱風乾燥機中に10分間入れ、取り出して5分間風乾した後、次式により乾熱収縮率を求めた。

乾熱収縮率(%)=(初期試料長-収縮後の試料長)/初期試料長×100

【0028】(L体の測定)樹脂を加水分解させ、メタノール性水酸化ナトリウム溶液1.0Nを溶媒として高速液体クロマトグラフィー(HPLC:島津製 LC10AD型)を使ってL体の比率を求めた。

【0029】(末端カルボキシル基量)ノズルから出たフィラメントを採取し、0.15g採取し、ベンジルアルコール5mLを加え、202℃で約3分加熱した後、

水に浸し30秒間冷却し、クロロホルム5mLを加える。これに、フェノールレッド指示薬を3滴加え、1/50mol-KOH・BeOHで滴定した。又、同一条件にてブランクを行う。以上の結果から、下記式を用いて末端カルボキシル基量を求めた。

$$\text{末端カルボキシル基量 (eq/ton)} = \{(A-B) \times 0.02 \times F \times 103\} / SW$$

A: 試料の滴定に要したKOH・BeOHの量 (ml)

B: ブランク

F: KOH・BeOHのファクター

SW: 試料重量

【0030】[ポリマーの重合] L-ラクチド、D-ラクチドを原料として、オクチル酸スズを重合触媒として、定法によりポリ乳酸を重合した。比較の為に、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%を加えたものも重合した。得られたポリマーは135℃で固相重合を行い、残存モノマー量の低減を図ったが一部は比較のために固相重合を行わなかった。

【0031】[紡糸] 紡糸方法は、紡糸時に、所定量の

加水分解防止剤(2, 2-6, 6-テトライソプロピルジフェニールカーボジイミド)を添加し、各種繊維を製造した。

【0032】(加水分解性評価) 得られたポリ乳酸繊維を、温度60℃、湿度90%中の恒温湿機内に入れて、7日後の引張強度を測定し、次式により強度保持率(%)を求め、強度保持率が80%以上を耐加水分解性が良好とした。

$$\text{強度保持率 (\%)} = (\text{7日後の引張強度} / \text{初期引張強度}) \times 100$$

【0033】(総合評価) 加水分解性や糸物性から3段階で総合評価を行った。

○: 耐加水分解性が極めて優れており、糸物性も優れている。

○: 耐加水分解性に優れており、糸物性も優れている。

△: 耐加水分解性にやや劣る。

×: 耐加水分解性や糸物性に劣る。

【0034】

【表1】

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
繊維形態	マルチフィラメント	マルチフィラメント	マルチフィラメント	モノフィラメント
溶液粘度 (η_{rel})	3.10	2.90	3.10	3.85
L 体 (%)	98.0	98.7	98.0	96.8
モノマー量 (%)	0.18	0.18	0.18	0.26
錫量 (ppm)	16	14	16	11
分岐構造	無し	無し	無し	無し
重量平均分子量 ($M_w / 10^4$)	15.7	13.7	15.7	19.7
数平均分子量 ($M_n / 10^4$)	8.7	7.5	8.7	9.9
加水分解 防止剤添加量 (wt%)	0.05	0.2	0.8	0.5
引 張 強 度 (cN/dT)	4.31	4.32	4.31	5.11
引張伸度(%)	29.7	28.2	29.7	28.9
乾熱収縮率(%)	5.8	5.6	5.8	11.7
末端 カルボキシル基量 (eq/ton)	25	19	4	10
耐加水分解性	75	84	95	90
総合評価	△	○	◎	◎

【0035】実施例1～5はポリマー物性、繊維の物性
全て良好であり、耐加水分解性も良好であった。

【0036】

【表2】

項 目	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
繊維形態	フラットヤーン	フラットヤーン	フラットヤーン	フラットヤーン
溶液粘度 (η_{rel})	3.60	2.50	4.60	3.58
L 体 (%)	97.0	96.7	97.0	92.0
モ/マ-量 (%)	0.30	0.25	0.20	0.23
錫量 (ppm)	12	12	11	12
分岐構造	無し	無し	無し	無し
重量平均分子量 ($M_w \times 10^4$)	18.8	11.0	26.0	18.6
数平均分子量 ($M_n \times 10^4$)	8.8	5.8	12.1	8.8
加水分解 防止剤添加量 (wt%)	1.0	0.8	0.8	0.8
引張強度 (cN/dT)	3.20	2.11	2.40	2.20
引張伸度 (%)	28.8	30.1	27.8	26.8
乾熱収縮率 (%)	9.5	9.8	10.0	20.0
末端カルボキシ基量 (eq/ton)	4	8	21	8
耐加水分解性	94	90	79	89
総合評価	◎	×	×	×

【0037】比較例 1、2 はポリマー粘度を変えた結果であるが、比較例 1 はポリマー粘度が低いために十分な引張強度が得る事が出来ず、又比較例 2 はポリマー粘度が高過ぎ、紡糸時に熔融粘度を下げるために紡糸温度を上げねばならない。その為に、ポリマーが紡糸時に熱分解してしまい十分な引張強度を得る事が出来ず両方とも

糸物性に劣る。

【0038】比較例 3 は L 体の比率が低いために、延伸時に配向結晶が進まず、乾熱収縮率が高くなってしまい、熱セット時に収縮が大きく寸法安定性に欠ける。

【0039】

【表 3】

項 目	比較例 4	比較例 5	比較例 6
繊維形態	フラットヤーン	フラットヤーン	フラットヤーン
溶液粘度 (η_{rel})	3.46	3.50	3.45
L 体 (%)	98.8	98.5	98.8
モノマー量 (%)	0.91	0.13	0.13
錫量 (ppm)	11	52	12
分岐構造	無し	無し	有り
重量平均分子量 ($M_w \times 10^{-4}$)	16.8	17.0	16.8
数平均分子量 ($M_n \times 10^{-4}$)	9.0	9.0	9.0
加水分解防止剤 添加量 (wt%)	0.8	0.8	0.8
引張強度 (cN/dT)	2.25	1.96	2.34
引張伸度 (%)	32.8	26.5	27.2
乾熱収縮率 (%)	10.1	7.03	8.56
末端カルボキシル基量 (eq/ton)	35	36	8
耐加水分解性	68	65	87
総合評価	×	×	×

【0040】比較例4、5はモノマー量や錫量が多いために紡糸時に熱劣化が起こり、引張強度が不十分である。又末端カルボキシル基量も多くなってしまい、耐加水分解性も劣る。

【0041】比較例6は分岐構造を持ったポリマーを使用した結果であるが、分岐構造を持つために引張強度が不十分である。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、実用に耐える耐加水分解性に優れたポリ乳酸繊維を得ることができる。すなわち、耐加水分解性・糸物性に優れたポリ乳酸組織繊維を得ることができる。本発明の耐加水分解性に優れたポリ乳酸組織繊維は、土木建築資材・農園芸資材・水産資材・生活資材などに使用することが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
D 01 F 6/92

識別記号
3 0 1

F I
D 01 F 6/92

テームコード (参考)

3 01 M
3 01 F